

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-320445**
 (43)Date of publication of application : **03.12.1993**

(51)Int.CI.	C08L 23/26 C08K 5/01 C08L 23/26 C08L 33/08 C08L 33/08
-------------	--

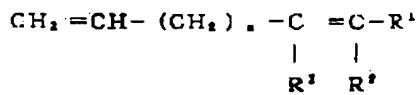
(21)Application number : 04-123751	(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD
(22)Date of filing : 15.05.1992	(72)Inventor : YANO KAZUNORI WAKAYAMA MEIJI SATO TSUKASA

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic elastomer compsn. excellent in moldability, strengths, and hardness by heating and mixing a reactional product of a diene- propylene copolymer with an unsatd. compd., a crosslinkable acrylic rubber, and a crosslinker in a specified wt. ratio.

CONSTITUTION: Propylene contg. 0.05-20mol% nonconjugated diene monomer of the formula (wherein R1, R2, and R3 are each H or 1-8C alkyl; and (n) is 1-10) (e.g. 4-methyl-1,4-hexadiene) is copolymerized. The resulting copolymer or its mixture with another crystalline propylene polymer is reacted with an ethylenically or acetylenically unsatd. compd. having an acid anhydride, carboxyl, ethoxy, or amino group. 100 pts.wt. in total of 20-70 pts.wt. the reactional product and 80-30 pts.wt. acrylic rubber having crosslinkable groups is mixed with 0.1-10 pts.wt. crosslinker for acrylic rubber, thus giving the objective thermoplastic elastomer compsn.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 【発行国】日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】特開平5-3204451	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 3204451
(43) 【公開日】平成5年(1993)12月3日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1993 (1993) December 3 days
(54) 【発明の名称】熱可塑性エラストマー組成物	(54) [Title of Invention] THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION
(51) 【国際特許分類第5版】	(51) [International Patent Classification 5th Edition]
C08L 23/26 LDA 7107-4J	C08L 23/26 LDA 7107-4J
C08K 5/01 KEH 7242-4J	C08K 5/01 KEH 7242-4J
C08L 23/26 LDD 7107-4J	C08L 23/26 LDD 7107-4J
33/08 LHV 7921-4J	33/08 LHV 7921-4J
LJB 7921-4J	LJB 7921-4J
【審査請求】未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 1	[Number of Claims] 1
【全頁数】 10	[Number of Pages in Document] 10
(21) 【出願番号】特願平4-123751	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 4 - 123751
(22) 【出願日】平成4年(1992)5月15日	(22) [Application Date] 1992 (1992) May 15 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】000006057	[Applicant Code] 000006057
【氏名又は名称】三菱油化株式会社	[Name] MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD.
【住所又は居所】東京都千代田区丸の内二丁目5番2号	[Address] Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-2
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】矢野一憲	[Name] Yano Kazunori
【住所又は居所】三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内	[Address] Inside of Mie Prefecture Yokkaichi City Toho-cho 1 Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. Yokkaichi Central Research Laboratory

(72)【発明者】

【氏名】若山明治

【住所又は居所】三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】佐藤司

【住所又は居所】三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74)【代理人】

【弁理士】

(57)【要約】

【構成】成分A～Cを含んでなる組成物を加熱条件下に混練して得られた、成分(B)が分散粒子として存在する熱可塑性エラストマー組成物。

A: 特定の非共役ジエン単量体を0.05～20モル%含有するプロピレン共重合体またはその混合物と、特定官能基含有アルケンまたはアルキンとの反応物

20～70重量部

B: アクリルゴム 80
～30重量部

C: 架橋剤 A+Bの合計100重量部に対し、0.1～10重量部

【効果】成形性、硬度、機械的強度、耐油性において、高いレベルと優れたバランスを有するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記成分(A)、(B)および(C)を含んでなる組成物を加熱条件下に混練して得られた、成分(B)が分散粒子として存在する熱可塑性エラストマー組成物。

成分(A): 下記式(I)より選ばれる少くとも1種の非共役ジエン単量体を0.05～20モル%含有するプロピレンと該ジエン単量体との共重合体、または該共重

(72)【Inventor】

【Name】Wakayama discernment Osamu

【Address】Inside of Mie Prefecture Yokkaichi City Toho-cho 1
Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. Yokkaichi Central Research
Laboratory

(72)【Inventor】

【Name】Sato Osamu

【Address】Inside of Mie Prefecture Yokkaichi City Toho-cho 1
Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd. Yokkaichi Central Research
Laboratory

(74)【Attorney(s) Representing All Applicants】

【Patent Attorney】

(57)【Abstract】

【Constitution】 Including component A to C, kneading composition which becomes under heating condition, it acquired, component (B) thermoplastic elastomer composition which exists as dispersed particle.

A: Propylene copolymer which specific unconjugated diene monomer 0.05 to 20 mole% is contained or of the mixture and reaction product of specific functional group-containing alkene or alkyne

20 to 70 parts by weight

B: Acrylic rubber 80 to 30 parts by weight

C: Vis-a-vis total 100 parts by weight of crosslinking agent A + B, 0.1 to 10 parts by weight

【Effect(s)】 In moldability, hardness, mechanical strength and oil resistance, high level it is something which possesses balance which is superior.

【Claim(s)】

【Claim 1】 Including below-mentioned component (A), (B) and (C), kneading composition which becomes under heating condition, it acquired, component (B) thermoplastic elastomer composition which exists as dispersed particle.

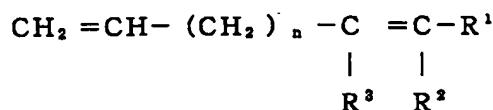
Component (A): From below-mentioned Formula (I) 0.05 to 20 mole% contain unconjugated diene monomer of the 1 kind which is chosen at least copolymer of propylene and said diene

合体と他の結晶性プロピレン重合体との混合物であつて該混合物中に上記ジエン単量体が0.05～20モル%含有される混合物と、酸無水物基、カルボキシル基、エポキシ基およびアミノ基から選ばれた少くとも1種の基を有するエチレン性またはアセチレン性不飽和化合物との反応物（ただし、該エチレン性またはアセチレン性不飽和化合物の成分（A）中の含量は15重量%までである）。20～70重量部

成分（B）：架橋のための官能基を有するアクリルゴム
80～30重量部

成分（C）：アクリルゴムの架橋のための官能基と反応してアクリルゴムを架橋させる架橋剤

成分（A）と成分（B）の合計量100重量部に対し、0.1～10重量部式（I）



式中、R¹は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を、R²およびR³はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示す。ただし、R²とR³が共に水素原子であることはない。nは1～10の数を表わす。

【発明の詳細な説明】

【0001】【発明の背景】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリプロピレン、特に特定のジエン単量体を含有するプロピレン系重合体、およびアクリルゴムよりなる機械的強度と成形性のバランスが優れた熱可塑性エラストマー組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性エラストマー組成物（以下、TPEと言う）は、加硫工程が不要であり、そして熱可塑性樹脂の成形機械での加工とリサイクルが可能であることから、工業部品、自動車部品において用途が開発されている。

【0003】プロピレン系TPEは、特開昭48-26838号公報等により公知である。しかし、この組成物は、本発明者らが知る限りでは、耐油性あるいは耐熱性

monomer which, Or a blend of said copolymer and other crystalline propylene polymer, at least possess basis of the 1 kind which is chosen from blend and acid anhydride group, carboxyl group, the epoxy group and amino group which are contained being in said blend the above-mentioned diene monomer 0.05 to 20 mole% ethylenic or acetylenic unsaturated compound and, reaction product (However, content in component (A) of said ethylenic or acetylenic unsaturated compound is to the 15 weight %). 20 to 70 parts by weight

Component (B): It possesses functional group for crosslinking a acrylic rubber 80 to 30 parts by weight

Component (C): Reacting with functional group for crosslinking of acrylic rubber, crosslinking it does the acrylic rubber crosslinking agent

Vis-a-vis total amount 100 parts by weight of component (A) and component (B), 0.1 to 10 parts by weight Formula (I)

In Formula, as for R1 hydrogen atom or carbon number 1 to 8 alkyl group, as for the R2 and R3 hydrogen atom or carbon number 1 to 8 alkyl group is shown in respective independence. However, there are not times when R2 and R3 is hydrogen atom together. n displays quantity of 1 to 10.

【Description of the Invention】

【0001】(Background of Invention)

【Field of Industrial Application】This invention regards thermoplastic elastomer composition where balance of mechanical strength and moldability which consist of propylene polymer, and acrylic rubber which contain polypropylene and especially specific diene monomer is superior.

【0002】

【Prior Art】As for thermoplastic elastomer composition (Below, TPE you call), vulcanization step is unnecessary, application is developed and from fact that processing and recycle with molding machine of the thermoplastic resin are possible, in industrial parts and automotive part.

【0003】Propylenic TPE is public knowledge with Japan Unexamined Patent Publication Showa 48-26838 disclosure etc. But, if these inventors know this composition, with, because oil

が劣るために自ずとその用途に限界がある。そこで、この性能を改良するためにニトリルゴム、アクリル酸エステル共重合体ゴムと相溶性付与重合体の使用が試みられている（特開昭56-143233号および特開昭60-156738号各公報等）。|

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のポリプロピレン系TPEにおいて、特開昭60-156738号等により引張破断強度、引張破断伸度、圧縮永久歪、耐油性に改良が見られるが、これらを加硫ゴムの代替品として使用するには未だ改良の余地が残っている。本発明が改良すべき課題は、成形性、硬度、機械的強度（例えば、引張破断強度、引張破断伸度、圧縮永久歪）および耐油性のレベルおよびそれらのバランスに優れたポリプロピレン系TPEを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】【発明の概要】

＜要旨＞本発明者らは、TPEについて各種の配合材について検討を行なった結果、特定のジエン単量体を含有するプロピレン系共重合体成分とアクリルゴム成分とを加熱条件下に混練して選ばれるTPEが成形性、硬度、機械的強度、耐油性のレベルおよびバランスに優れることを見出し本発明に至った。|

【0006】即ち、本発明による熱可塑性エラストマー組成物は、下記成分（A）、（B）および（C）を含んでなる組成物を加熱条件下に混練して得られた、成分（B）が分散粒子として存在すること、を特徴とするものである。

【0007】成分（A）：下記式（1）より選ばれる少くとも1種の非共役ジエン単量体を0.05～20モル%含有するプロピレンと該ジエン単量体との共重合体、または該共重合体と他の結晶性プロピレン重合体との混合物であって該混合物中に上記ジエン単量体が0.05～20モル%含有される混合物と、酸無水物基、カルボキシル基、エポキシ基およびアミノ基から選ばれた少くとも1種の基を有するエチレン性またはアセチレン性不飽和化合物と、の反応物（ただし、該エチレン性またはアセチレン性不飽和化合物の成分（A）中の含量は15重量%までである）。20～70重量部

resistance or the heat resistance is inferior naturally there is a limit in application. Then, use of nitrile rubber, acrylic acid ester copolymer rubber and compatibility grant polymer is tried in order to improve this performance, (Such as Japan Unexamined Patent Publication Showa 56 - 143233 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 60 - 156738 number each disclosure).

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] Still but, you can see improvement in tensile strength, elongation at break, the compressive permanent strain and oil resistance, in above-mentioned polypropylene type TPE, due to Japan Unexamined Patent Publication Showa 60 - 156738 number etc, you use these as substitute of vulcanized rubber, margin of improvement remains. problem which this invention should improve, moldability, hardness and the mechanical strength (for example tensile strength, elongation at break and compressive permanent strain) and is to offer level of oil resistance and polypropylene type TPE which is superior in those balances.

[0005]

[Means to Solve the Problems] (summary of invention)

<gist> As for these inventors, concerning TPE as for result of examining concerning various additive, kneading with propylene-based copolymer component and acrylic rubber component which contain specific diene monomer under heating condition, TPE which is chosen discovered level of moldability, hardness, mechanical strength and oil resistance and fact that it is superior in balance reached to this invention.

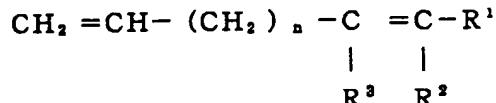
[0006] Namely, including below-mentioned component (A), (B) and (C), kneading the composition which becomes under heating condition, it acquired thermoplastic elastomer composition due to the this invention, component (B) it exists as dispersed particle, it is something which is made feature.

[0007] Component (A): From below-mentioned Formula (I) 0.05 to 20 mole% contain unconjugated diene monomer of the kind which is chosen at least copolymer of propylene and said diene monomer which, Or a blend of said copolymer and other crystalline propylene polymer, at least possess basis of the kind which is chosen from blend and acid anhydride group, carboxyl group, the epoxy group and amino group which are contained being in said blend the above-mentioned diene monomer 0.05 to 20 mole% ethylenic or acetylenic unsaturated compound and, reaction product (However, content in component (A) of said ethylenic or acetylenic unsaturated compound is to the 15 weight %). 20 to 70 parts by weight

成分 (B) : 架橋のための官能基を有するアクリルゴム
80 ~ 30 重量部

成分 (C) : アクリルゴムの架橋のための官能基と反応してアクリルゴムを架橋させる架橋剤

成分 (A) と成分 (B) の合計量 100 重量部に対し、
0.1 ~ 10 重量部式 (I)



式中、R¹は水素原子または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を、R²およびR³はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示す。ただし、R²とR³が共に水素原子であることはない。nは 1 ~ 10 の数を表わす。

【0008】<効 果>本発明によるTPEは、成形性、硬度、機械的強度（例えば、引張破断強度、引張破断伸度、圧縮永久歪）、耐油性において高いレベルと優れたバランスを有するものである。したがって、本発明によるTPEは、エンジルーム内の各種部品、機械類の各種部品等、自動車、工業分野に適したものである。

【0009】【発明の具体的説明】

(1) 構成成分

<成分 (A)> 本発明で使用する成分 (A) は、下記式 (I) より選ばれる少くとも 1 種の非共役ジエン単量体を 0.05 ~ 20 モル% 含有するプロピレンと該ジエン単量体との共重合体、または該プロピレン共重合体と他の結晶性プロピレン重合体との混合物であって該混合物中に上記ジエン単量体が 0.05 ~ 20 モル% 含有される混合物と、酸無水物基、カルボキシル基、エポキシ基およびアミノ基から選ばれた少くとも 1 種の官能基を有するエチレン性またはアセチレン性不飽和化合物と、の反応物（ただし、該エチレン性またはアセチレン性不飽和化合物の成分 (A) 中の含量は 15 重量% までである）。

Component (B): It possesses functional group for crosslinking a acrylic rubber 80 to 30 parts by weight

Component (C): Reacting with functional group for crosslinking of acrylic rubber, crosslinking it does the acrylic rubber crosslinking agent

Vis-a-vis total amount 100 parts by weight of component (A) and component (B), 0.1 to 10 parts by weight Formula (I)

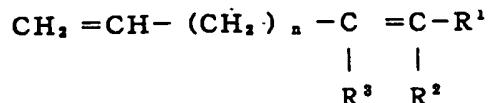
In Formula, as for R¹ hydrogen atom or carbon number 1 to 8 alkyl group, as for the R² and R³ hydrogen atom or carbon number 1 to 8 alkyl group is shown in respective independence. However, there are not times when R² and R³ is hydrogen atom together. n displays quantity of 1 to 10.

[0008] <Effective fruit> TPE due to this invention high level is something which possesses the balance which is superior moldability, hardness and mechanical strength (for example tensile strength, elongation at break and compressive permanent strain), in oil resistance. Therefore, TPE due to this invention, is, something which such as various part inside engine room is suited for automobile and industry field and various part of machine.

[0009] (concrete description of invention)

(1) Constituent

<Component (A)> Is used with this invention as for component (A) which, From below-mentioned Formula (I) 0.05 to 20 mole% contain unconjugated diene monomer of the 1 kind which is chosen at least copolymer of propylene and said diene monomer which, Or a blend of said propylene copolymer and other crystalline propylene polymer, at least possess functional group of the 1 kind which is chosen from blend and acid anhydride group, carboxyl group, the epoxy group and amino group which are contained being in said blend the above-mentioned diene monomer 0.05 to 20 mole% ethylenic or acetylenic unsaturated compound and, reaction product (However, content in component (A) of said ethylenic or acetylenic unsaturated compound is to the 15 weight %).



(式中、R¹は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を、R²およびR³はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示す。ただし、R²とR³が共に水素原子であることはない。nは1～10の数を表す。)

【0011】上記式(1)の非共役ジエン単量体の例としては、(イ)1,4-ジエン類(すなわちn=1)、例えば4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、4-エチル-1,4-ヘキサジエン、5-エチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘプタジエン、5-メチル-1,4-ヘプタジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘプタジエン、4-エチル-1,4-ヘプタジエン、5-エチル-1,4-ヘプタジエン、4,5-ジエチル-1,4-オクタジエン、5-メチル-1,4-オクタジエン、4,5-ジメチル-1,4-オクタジエン、5-エチル-1,4-オクタジエン、4-メチル-1,4-ノナジエン、5-メチル-1,4-ノナジエン、4,5-ジメチル-1,4-ノナジエン、4-エチル-1,4-ノナジエン、5-エチル-1,4-ノナジエンなど。

【0012】(ロ)1,5-ジエン類(すなわち、n=2)、例えば5-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン、5,6-ジメチル-1,5-ヘプタジエン、5-エチル-1,5-ヘプタジエン、5,6-ジエチル-1,5-ヘプタジエン、5-メチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,5-オクタジエン、5,6-ジメチル-1,5-オクタジエン、5-エチル-1,5-オクタジエン、5,6-ジエチル-1,5-オクタジエン、5-メチル-1,5-ノナジエン、5,6-ジメチル-1,5-ノナジエン、5-エチル-1,5-ノナジエン、6-エチル-1,5-ノナジエン、5,6-ジエチル-1,5-ノナジエンなど。

【0013】(ハ)1,6-ジエン類(すなわち、n=3)、例えば6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6,7-ジメチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジ

(1)

(In Formula, as for R1 hydrogen atom or carbon number 1 to 8 alkyl group, as for the R2 and R3 hydrogen atom or carbon number 1 to 8 alkyl group is shown in respective independence. However, there are not times when R2 and R3 is hydrogen atom together. n displays quantity of 1 to 10.)

【0011】As example of unconjugated diene monomer of above F orrmula (1), (jp1) 1,4-dienes (Namely n=1), for example 4-methyl-1,4-hexadiene, the 5-methyl-1,4-hexadiene, 4,5-dimethyl-1,4-hexadiene, 4-ethyl-1,4-hexadiene, 5-ethyl-1,4-hexadiene, 4,5-diethyl-1,4-hexadiene, 4-methyl-1,4-heptadiene, the 5-methyl-1,4-heptadiene, 4,5-dimethyl-1,4-heptadiene, 4-ethyl-1,4-heptadiene, 5-ethyl-1,4-heptadiene, 4,5-diethyl-1,4-heptadiene, 4-methyl-1,4-octadiene, the 5-methyl-1,4-octadiene, 4,5-dimethyl-1,4-octadiene, 4-ethyl-1,4-octadiene, 5-ethyl-1,4-octadiene, 4,5-diethyl-1,4-octadiene, 4-methyl-1,4-nonadiene, the 5-methyl-1,4-nonadiene, 4,5-dimethyl-1,4-nonadiene, 4-ethyl-1,4-nonadiene, 5-ethyl-1,4-nonadiene and 4,5-diethyl-1,4-nonadiene etc,

【0012】(ロ)1,5-dienes (namely, n=2), for example 5-methyl-1,5-heptadiene, 6-methyl-1,5-heptadiene, 5,6-dimethyl-1,5-heptadiene, 5-ethyl-1,5-heptadiene, 6-ethyl-1,5-heptadiene, 5,6-diethyl-1,5-heptadiene, 5-methyl-1,5-octadiene, 6-methyl-1,5-octadiene, 5,6-dimethyl-1,5-octadiene, 5-ethyl-1,5-octadiene, 6-ethyl-1,5-octadiene, 5,6-diethyl-1,5-octadiene, 5-methyl-1,5-nonadiene, 6-methyl-1,5-nonadiene, 5,6-dimethyl-1,5-nonadiene, 5-ethyl-1,5-nonadiene, 6-ethyl-1,5-nonadiene and 5,6-diethyl-1,5-nonadiene etc,

【0013】(ハ)1,6-dienes (namely, n=3), for example 6-methyl-1,6-octadiene, 7-methyl-1,6-octadiene, 6,7-dimethyl-1,6-octadiene, 6-ethyl-1,6-octadiene, 7-ethyl-1,6-octadiene, 6,7-diethyl-1,6-octadiene,

ン、7-エチル-1,6-オクタジエン、6,7-ジエチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6,7-ジエチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6,7-ジエチル-1,6-ノナジエンなど、

【0014】(二) 1,7-ジエン類(すなわち、n=4)、例えば7-メチル-1,7-ノナジエン、8-メチル-1,7-ノナジエン、7,8-ジメチル-1,7-ノナジエン、7-エチル-1,7-ノナジエン、8-エチル-1,7-ノナジエン、7,8-ジエチル-1,7-ノナジエンなど、を挙げることができる。

【0015】これらの中でも6-メチル-1,5-ヘプタジエン、6-メチル-1,5-オクタジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、8-メチル-1,7-ノナジエンなどの分岐非共役ジエン、特に6-メチル-1,6-オクタジエンおよび7-メチル-1,6-オクタジエン、とりわけ7-メチル-1,6-オクタジエン、が好ましい。これらのジエン類は、二重以上の混合物であってもよい。

【0016】ジエン単量体を含有する共重合体の製造は、公知の任意の方法、例えば特開昭56-30414号公報に記載された方法、によって行なうことができる。このような非共役ジエン単量体とプロピレンとの共重合体は、主成分がプロピレンでありかつ上記(1)のジエン単量体が所定量(詳細後記)含まれる限り、他の α -オレフィンまたは不飽和単量体を従成分として含有(プロピレンとの合計に対して、例えば20モル%まで)していてもよい。他の α -オレフィンまたは不飽和単量体としては、エチレン、ブテン-1、酢酸ビニル、ステレン、ビニルシラン等があり、これらはランダム、ブロック、グラフト等いずれの型の共重合で含有されていてよい。また、この含ジエンプロピレン共重合体は、同共重合体の複数種の混合物であってもよい。|

【0017】さらにまた、この含ジエンプロピレン共重合体は、該ジエン単量体が所定量(詳細後記)含まれる限り、それと混和性の該ジエン不含重合体との混合物であってもよい。そのような重合体は含ジエンプロピレン共重合体と混和性であればその種類は任意であるが、本発明の趣旨からいって、この含ジエンプロピレン共重合体と反応させるべき酸無水物基等を有するものの重合体ではないものであるべきである。好ましい重合体は、含ジエンプロピレン共重合体から該ジエンを除いた組成に対応するものである。好ましい重合体は結晶性プロピレン重合体である。

octadiene, 6-methyl-1,6-nonadiene, 7-methyl-1,6-nonadiene, 6,7-diethyl-1,6-nonadiene, 6-ethyl-1,6-nonadiene, 7-ethyl-1,6-nonadiene and 6,7-diethyl-1,6-nonadiene etc,

[0014](二) 1,7-dienes (namely, n=4), for example 7-methyl-1,7-nonadiene, 8-methyl-1,7-nonadiene, 7,8-dimethyl-1,7-nonadiene, 7-ethyl-1,7-nonadiene, 8-ethyl-1,7-nonadiene and the 7,8-diethyl-1,7-nonadiene etc, it is listed.

[0015] 6-methyl-1,5-heptadiene, 6-methyl-1,5-octadiene, 6-methyl-1,6-octadiene, 7-methyl-1,6-octadiene, 8-methyl-1,7-nonadiene or other branch unconjugated diene, especially 6-methyl-1,6-octadiene and 7-methyl-1,6-octadiene, 7-methyl-1,6-octadiene, is desirable especially even among these. These dienes may be blend above double.

[0016] As for production of copolymer which contains diene monomer, optional method of public knowledge. Method of being stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-30414 disclosure. It is possible to do with. If as for copolymer of this kind of unconjugated diene monomer and propylene, main component is the propylene, at same time diene monomer of above-mentioned (1) is included predetermined amount (Detailed postscript), it is possible to contain (Vis-a-vis total of propylene, to for example 20 mole%) other α -olefin or with unsaturated monomer as auxiliary component and. As other α -olefin or unsaturated monomer, there is a ethylene, a butene-1, a vinyl acetate, a styrene and a vinyl silane etc, these may be contained with copolymerization of any type such as random, block and graft. In addition, this containing diene propylene copolymer may be blend of multiple kinds of the same copolymer.

[0017] Furthermore if and, as for this containing diene propylene copolymer, said diene monomer is included predetermined amount (Detailed postscript), that and it is possible to be a blend of the said diene uncontained polymer of miscibility. As for that kind of polymer if it is a containing diene propylene copolymer and a miscibility, the types is optional, but saying from gist of this invention, it is good to be something which is not a polymer of those which possess acid anhydride group etc which should react with this containing diene propylene copolymer. Desirable polymer is something which corresponds to composition which excludes said diene from containing diene propylene copolymer. Desirable polymer is crystalline propylene polymer.

【0018】上記式(1)で示される非共役ジエン単量体の該含ジエンプロピレン共重合体中または該含ジエンプロピレン共重合体混合物中の含有量は、0.05～20モル%、好ましくは0.15～12モル%、特に好ましくは0.2～6モル%、の範囲である。この含有量が過少では相溶化効果あるいは物性の改良効果が不足し、過多では局部的なゲル化の生起や分散粒径の制御が難しくなり好ましくない。

【0019】本発明での成分(A)は、上記の含ジエンプロピレン共重合体(単品の外に、混合物であってもよいことは前記した通りである)に酸無水物基等を有するアルケンまたはアルキン単量体を反応させてなるものである。このような官能性不飽和化合物と含ジエンプロピレン共重合体との反応は、主として官能性不飽和化合物中のエチレン性不飽和結合と含ジエンプロピレン共重合体中の残存エチレン性不飽和結合との付加反応または重付加ないし重合である。その他にも、含ジエンプロピレン共重合体の三級炭素上の水素の引抜きないし付加による官能性アルケンまたはアルキンのグラフト結合の可能性もありえよう。また、官能性不飽和化合物が不飽和結合として活性水素を含有するものである場合は、例えば官能基がカルボキシル基またはアミノ基(少くとも1個の非置換水素原子を持つもの)である場合は、含ジエンプロピレン共重合体中のエチレン性不飽和結合のマイケル型付加反応の可能性も考えられよう。

【0020】さて、上記の含ジエンプロピレン共重合体ないし含ジエンプロピレン共重合体混合物と反応させる不飽和化合物は、酸無水物基、カルボキシル基、エポキシ基およびアミノ基から選ばれた少くとも一種の基を有しあつ分子内に二重結合もしくは三重結合を不飽和結合として有するものである。脂肪族系不飽和炭化水素化合物および芳香族系不飽和炭化水素化合物のいずれも使用可能であり、好ましくは α 、 β -不飽和二重結合を有するものが使用される。

【0021】(イ) 酸無水物基含有不飽和化合物としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、クロロ無水マレイン酸等があり、好ましくは無水マレイン酸がある。

(ロ) カルボキシル基含有不飽和化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、桂皮酸等があり、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸である。

[0018] Content in said containing diene propylene copolymer of unconjugated diene monomer which is shown with above Formula (I) or in said containing diene propylene copolymer blend, 0.05 to 20 mole%, preferably 0.15 to 12 mole% and particularly preferably 0.2 to 6 mole%, is range. This content becomes insufficient with too little compatibilization effect or the improvement effect of property, in excess occurrence of local gelation and control of the dispersed grain size become difficult and are not desirable.

[0019] Component (A) with this invention alkene or alkyne monomer which possesses the acid anhydride group etc in above-mentioned containing diene propylene copolymer (Outside single article, fact that it is possible to be a blend is as before inscribed.) reacting, something which becomes. Of this kind of functionality unsaturated compound and containing diene propylene copolymer addition reaction of ethylenically unsaturated bond in the functionality unsaturated compound and remains ethylenically unsaturated bond in containing diene propylene copolymer with or reaction of polyaddition or is polymerization mainly. Even in addition, pullout of hydrogen on tertiary carbon due to addition of containing diene propylene copolymer or functionality alkene or be also a possibility of graft bond of alkyne might. In addition, functionality unsaturated compound when it is something which contains active hydrogen as unsaturated bond, for example functional group or a amino group (Those which at least have unsubstituted hydrogen atom of 1.) it is when, also possibility of the Michael type addition reaction of ethylenically unsaturated bond in containing diene propylene copolymer will be thought. INDEX 28 TRANSLATED AS: carboxyl group...

[0020] Well, unsaturated compound which reacts with above-mentioned containing diene propylene copolymer or containing diene propylene copolymer blend at least basis of one kind which is chosen from acid anhydride group, carboxyl group, epoxy group and amino group is something which possesses double bond or triple bond in possessing and intramolecular as the unsaturated bond. In each case of aliphatic type unsaturated hydrocarbon compound and aromatic type unsaturated hydrocarbon compound it is a usable, those which possess preferably α , β unsaturated double bond are used.

[0021] (イ) As acid anhydride group-containing unsaturated compound, there is a maleic anhydride, a citraconic acid anhydride and a chloro maleic anhydride, etc there is a preferably maleic anhydride.

(ロ) As carboxyl group-containing unsaturated compound, there is a acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, a itaconic acid and a cinnamic acid etc, it is a preferably acrylic acid and a methacrylic acid.

(ハ) エポキシ基含有不飽和化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル類、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシブテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3, 4-エポキシ-1-ペンテン、3, 4-エポキシ-3-メチルペンテン、p-グリシジルスチレン等があり、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートが好ましい。

【0022】(ニ) アミノ基含有不飽和化合物としては、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸アミノプロピルなどのアクリル酸およびメタクリル酸のアルキルエステル誘導体類、N-ビニルジエチルアミン、N-メチルアリルアミンなどのビニルアミン誘導体類、アリルアミン、メタクリルアミンなどのアリルアミン誘導体類、およびp-アミノスチレン、アクリルアミド等がある。これらの例示から明らかのように、本発明でいう「アミノ基」は、典型的なN-非置換アミノ基の外にモノ-またはジ-置換アミノ基を包含するものである。

【0023】これら不飽和化合物の中で好ましいのは、酸無水物基およびエポキシ基を有する不飽和化合物であり、就中、無水マレイン酸およびグリシジルメタクリレートが特に好ましい。

【0024】成分(A)中に含有される官能基含有不飽和化合物の量は、0.01~15重量%まで、好ましくは0.01~10重量%、特に好ましくは0.05~8重量%、である。0.01重量%未満ではアクリルゴムとの相溶性に劣り、本発明所定のアクリルゴムの分散状態を達成することが難しく、15重量%、好ましくは10重量%、を越えると成分(A)内において架橋反応を発生させ、成分(B)を分散粒子とすることが困難となるので好ましくない。

【0025】上記式(1)のジエン単量体を0.05~20モル%含有するプロピレン重合体、もしくはそれと結晶性プロピレン重合体との混合物と、少くとも1種の官能基を有する不飽和化合物との反応は、溶融法、溶液法のいずれの方法においても可能である。製造コストと不飽和化合物の反応性より溶融混練法が好ましい。溶融混練時の温度は一般に150~250°C、好ましくは170~230°C、である。

【0026】不飽和化合物の反応性が向上することから、溶融混練時には過酸化物を存在させることが好ましい。このとき使用される過酸化物としては公知の有機過酸化物が使用できる。そのような有機過酸化物としては、

(ハ) As epoxy group-containing unsaturated compound, there is a glycidyl acrylate, a glycidyl methacrylate, a glycidyl itaconate esters, a allyl glycidyl ether, a 2-methyl allyl glycidyl ether, a 3,4-epoxy butene, a 3,4-epoxy-3-methyl-1-butene, a 3,4-epoxy-1-pentene, a 3,4-epoxy-3-methylpentene and a p-glycidyl styrene etc, glycidyl acrylate and the glycidyl methacrylate are desirable.

[0022] (ニ) As amino group-containing unsaturated compound, alkyl ester derivative of aminoethyl acrylate, propylaminoethyl acrylate, dimethyl aminoethyl methacrylate and the aminopropyl methacrylate or other acrylic acid and methacrylic acid, there is a N-vinyl diethylamine, a N-methyl allyl amine or other vinyl amine derivative, a allyl amine, a methacryl amine or other allyl amine derivative, and a p-amino styrene and a acrylamide etc. As been clear from these illustrations, "amino group" as it is called in the this invention is something which includes mono- or di- substituted amino group outside the typical N-unsubstituted amino group.

[0023] Fact that it is desirable in these unsaturated compound is unsaturated compound which possesses acid anhydride group and epoxy group, especially, maleic anhydride and the glycidyl methacrylate especially are desirable.

[0024] Quantity of functional group-containing unsaturated compound which is contained in component (A) is, to the 0.01 to 15 wt%, preferably 0.01 to 10 wt% and particularly preferably 0.05 to 8 wt%. Under 0.01 wt% being inferior to compatibility of acrylic rubber, to be difficult to achieve dispersed state of this invention specified acrylic rubber, when 15 wt% and the preferably 10 wt%, it exceeds, generating crosslinking reaction in inside component (A), because it becomes difficult to designate component (B) as dispersed particle, it is not desirable.

[0025] Propylene polymer which diene monomer of above Formula (I) 0.05 to 20 mole% is contained, or that and reaction with blend of crystalline propylene polymer and unsaturated compound which at least possesses functional group of 1 kind is possible regarding any method of the melt method and solution method. melt mixing method is more desirable than reactivity of production cost and unsaturated compound. temperature at time of melt mixing 150 to 250 °C and preferably 170 to 230 °C, is general.

[0026] From fact that reactivity of unsaturated compound improves, peroxide it is desirable at time of melt mixing to exist. You can use organic peroxide of public knowledge as peroxide which this time is used. As that kind of organic peroxide, there

例えば t - プチル - ハイドロパーオキサイド、ジ - t - プチル - パーオキサイド、2, 2 - ビス - t - プチル - パーオキシ - オクタン、 t - プチル - パーオキシベンゾエート、ビス - t - プチル - パーオキシ - イソプロピル - ベンゼン、ベンゾイルパーオキサイド等があり、ビス - t - プチル - パーオキシ - イソプロピル - ベンゼンが好ましい。

[0027] 成分 (A) のメルトフローレート (MFR, 230°C, 荷重 2.16 kg) は、0.05 ~ 100 g/10 分、好ましくは 0.05 ~ 70 g/10 分、特に好ましくは 0.1 ~ 50 g/10 分、の範囲である。MFR の値が 0.05 g/10 分より小さい範囲では成形性が劣り、また 100 g/10 分より大きい範囲では得られる TPE の機械的強度レベルが低くて好ましくない。

[0028] <成分 (B)> 本発明による熱可塑性エラストマー組成物の成分 (B) は、アクリルゴムである。

[0029] 本発明で「アクリルゴム」というのは、ゴム弾性を主としてアクリル酸エステル単位に負うゴム状重合体を意味する。また、このアクリルゴムは、ゴムに慣用されるところに従って、架橋可能であることが必要であって、このゴム状共重合体は架橋に利用すべき官能性基、例えばエチレン性ないしアセチレン性不飽和基と、カルボキシル基、エポキシ基、活性塩素含有基、などの官能基を有する不飽和単量体との共重合体である。

[0030] 従って、このようなアクリルゴムの一群は、アクリル酸エステルに架橋構造を形成しうる官能基を有する単量体を必要量共重合したものである。

[0031] 本発明に用いられるアクリルゴムの他の一群は、アクリル酸エステルとアクリル酸エステル以外の「弹性体」単量体、例えばエチレン、プロピレンおよびイソブテン等の α - オレフィン及び/又は、例えばブタジエン、イソブレンおよびクロロブレン等の共役ジエンとの共重合体である。

[0032] ゴム弾性を主として担うアクリル酸エステルとしては、炭素数 1 ~ 12、好ましくは 1 ~ 8、の一価アルコールとのエステル、例えばアクリル酸メチル、同エチル、同ブチルおよび同エチルヘキシル、および炭素数 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4、のアルキル基で一端をエーテル化された炭素数 2 ~ 3、好ましくは 2、のエチレンギリコールないしポリアルキレンギリコール（重合アルキレンエーテルを含し、重合度は 2 ~ 4 程度）とのエステル、例えばアクリル酸メトキシエチルと同エトキシエチル、同メトキシエトキシエチル、その他、を代

is a for example t -butyl - hydroperoxide , a di- t -butyl - peroxide , a 2,2 - bis - t -butyl - peroxy - octane , a t -butyl - peroxybenzoate , a bis - t -butyl - peroxy - isopropyl - benzene and a benzoyl peroxide etc, bis - t -butyl - peroxy - isopropyl - benzene is desirable.

[0027] Melt flow rate (MFR, 230 °C and load 2.16 kg) of component (A), 0.05 to 100 g/10 min, preferably 0.05 to 70 g/10 min and particularly preferably 0.1 to 50 g/10 min, is range. In range whose value of MFR is smaller than 0.05 g/10 min the moldability being inferior, in range which in addition is larger than the 100 g/10 min mechanical strength level of TPE which is acquired being low, it is not desirable.

[0028] <Component (B)> Component (B) of thermoplastic elastomer composition due to this invention is acrylic rubber.

[0029] "acrylic rubber" rubber polymer which it owes to acrylic acid ester unit mainly rubber elasticity is meant with the this invention. In addition, as for this acrylic rubber, following to place where common use it is done in rubber, being necessary, to be a crosslinkable, as for this rubbery copolymer it is a copolymer of unsaturated monomer which possesses functional group, the for example ethylenic or acetylenic unsaturated group and carboxyl group, epoxy group, active chlorine containing group and/or other functional group which it should utilize in crosslinking.

[0030] Therefore, one group of this kind of acrylic rubber is something which the monomer which possesses functional group which can form crosslinked structure in acrylic acid ester the necessary amount is copolymerized.

[0031] Other one group of acrylic rubber which is used for this invention, "elastomer" monomer other than acrylic acid ester and acrylic acid ester, is copolymer of for example ethylene, the propylene and isobutene or other α olefin and/or, for example butadiene, isoprene and chloroprene or other conjugated diene.

[0032] You can list carbon number 2 to 3 and preferably 2 which one end with alkyl group the rubber elasticity as acrylic acid ester which it bears mainly, carbon number 1 to 12 and preferably 1 to 8, the ester of monohydric alcohol, for example methyl acrylate and same ethyl, same butyl and same ethylhexyl, and carbon number 1 to 6 and preferably 1 to 4, etherification are done, the ethyleneglycol or polyalkylene glycol (To include polymerization alkylene ether, as for degree of polymerization 2 to 4 extent) with same ethoxyethyl as ester and the for example methoxyethyl acrylate, same

表例として挙げることができる。これらのうちでは前者が好ましい。これらは、各群内および各群間で併用することができる。

【0033】アクリル酸エステルと共にゴム弾性の一部を担うべき単量体は、前記したように、 α -オレフィン、例えばエチレン、プロピレンまたはイソブテンであり、また共役ジエン、例えばブタジエン、イソプレンまたはクロロブレンである。

【0034】架橋構造を与えるための官能性単量体は、例えば非共役ジエン、例えば成分(A)用として前記した式(I)のもの、例えば4-メチル-1,4-ヘキサジエン、アルキリデン、メルボルネン、例えばエチリデン、ノルボルネン、カルボキシル基含有単量体、例えば(メタ)アクリル酸、エポキシ基含有単量体、例えばグリシジル(メタ)アクリレート(ここで「(メタ)アクリル」とは、アクリルおよびメタクリルを総称するものとする)、アリルグリシジルエーテル、その他、活性水素原子含有単量体、例えば2-クロロエチルビニルエーテル、ビニルベンジルクロライド、ビニルクロロアセテート、その他がある。

【0035】共重合させてもよい「非弾性体」単量体(架橋性官能基を有するものを包含することがある)としては、核および(または)側鎖置換または非置換スチレン(置換基は低級アルキル、低級アルコキシ、ハロゲン、ビニル等)、例えば非置換スチレン、エチレン性不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリル、炭素数1~8程度の一価アルコールのメタクリル酸エステル、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸テトラヒドロベンジル、ジビニルベンゼン、その他がある。

【0036】好ましいアクリルゴムとしては、アクリル酸C_{1~8}アルキルエステルとエポキシ基またはカルボキシル基含有単量体との共重合体(該エステル:該単量体のモル組成=99.95:0.05~90:10)、アクリル酸C_{1~8}アルキルエステル、エチレン及びカルボキシル基含有単量体の共重合体(該エステル:エチレン:該単量体のモル組成=89.95:10:0.05~10:80:10)などが例示できる。

【0037】成分(B)の粘度は、成分(A)のメルトフローレートが0.05~100、成分(A)/成分(B)の組成20/80~70/30(重量比)において、成分(B)を連続相とする範囲である。具体的には、100°Cにおけるムーニー粘度ML₁₊₄(100°C)が10~150、好ましくは10~120、特に好ましくは15~80である。

【0038】ML₁₊₄(100°C)が10未満では、

methoxy ethoxyethyl, in addition, as representative example. Among these former is desirable. It can jointly use these, inside each group and between respective groups.

【0033】With acrylic acid ester monomer which should bear portion of rubber elasticity, as before inscribed, is α -olefin, for example ethylene, propylene or isobutene, in addition is conjugated diene, for example butadiene, isoprene or chloroprene.

【0034】As for functional monomer in order to give crosslinked structure, as for example unconjugated diene and one for example component (A) before those of Formula (I) which was inscribed. for example 4-methyl-1,4-hexadiene, alkylidene and α -methyl-1,4-hexadiene, for example ethylidene, the norbornene, carboxyl group-containing monomer, for example (meth)acrylic acid, epoxy group-containing monomer and for example glycidyl (meth)acrylate ("(meth)acrylic" With, generic we do acrylic and methacryl here), the allyl glycidyl ether, in addition, there is a active hydrogen atom-containing monomer, a for example 2-chloroethyl vinyl ether, a vinyl benzyl chloride, a vinyl chloro acetate and other things.

【0035】core and/or side chain substituted or unsubstituted styrene (As for substituent such as lower alkyl, lower alkoxy, halogen and vinyl), methacrylic acid ester of monohydric alcohol of for example unsubstituted styrene, ethylenic unsaturated nitrile, the for example acrylonitrile and carbon number 1 to 8 extent, there is a for example methyl methacrylate, a methacrylic acid tetrahydro benzyl, a divinyl benzene and otherthings "nonelastic body" monomer which it is possible to copolymerize (There are times when those which possess cross-linking functional group are included.) as.

【0036】As desirable acrylic rubber, of acrylic acid C₁ to 8 alkyl ester and copolymer of epoxy group or the carboxyl group-containing monomer (mole composition = 99.95:0.05 to 90:10 of said ester: said monomer), it can illustrate acrylic acid C₁ to 8 alkyl ester, ethylene and copolymer (mole composition = 89.95:10:0.05 to 10:80:10 of said ester: ethylene: said monomer) etc of carboxyl group-containing monomer.

【0037】Viscosity of component (B) melt flow rate of component (A) is range which designates component (B) as continuous phase in composition 20/80 to 70/30 (weight ratio) of 0.05 to 100 and the component (A)/ component (B). Concrete, Mooney viscosity ML₁₊₄ (100 °C) in 100 °C is 10 to 150, preferably 10 to 120 and the particularly preferably 15 to 80.

【0038】ML₁₊₄ (100 °C) under 10, continuous phase to do co

成分 (B) を連続相とするには充分であるが、その後の成分 (B) の成分 (C) による動的熱処理による架橋で成分 (B) の高粘度化、さらに目標とする成分 (B) を分散粒子とすることが困難である。

【0039】 ML_{1+4} (100 °C) が 150 を越えると、成分 (A) / 成分 (B) の組成 20/80 ~ 70/30において、成分 (B) を連続相とすることが困難であり、成分 (C) による成分 (B) の動的熱処理を行っても、目的とする成分 (B) の分散粒子径は得られず、好ましくない。

【0040】<成分 (C)> 本発明による熱可塑性エラストマー組成物を与える成分 (C) は、成分 (B) のアクリルゴムの架橋用官能基と反応しうる官能基を少くとも 2 個持つものである。

【0041】この架橋剤の官能基は、所与のアクリルゴムによって決まる、従って、アクリルゴムの架橋部位がエポキシ基またはカルボキシル基である場合の架橋剤の具体例は、この官能基と反応しうる官能基、たとえばアミノ基、酸無水物基、カルボキシル基、イソシアナート基、エポキシ基から選ばれる官能基、を 1 分子中に 2 個以上含有する化合物である。これら架橋剤は、公知の架橋促進剤を併用することが好ましい。

【0042】アミノ基を含有する化合物としては、(イ) トリメチルヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、1, 4 - ジアミノブタン等の脂肪族ジアミン類、(ロ) トリエチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエチルエタノールアミン等の脂肪族ポリアミン類、(ハ) フェニレンジアミン、4, 4' - メチレンジアニリン、トルエンジアミン、ジアミノジトリルスルホン等の芳香族アミン類、がある。

【0043】酸無水物基またはカルボキシル基含有化合物としては、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、シアヌル酸等がある。イソシアナート基含有化合物としては、トルエンジイソシアナート、イソシアナートを末端基とするプレポリマーのイソシアナート類等がある。エポキシ基含有化合物としては、ビスフェノール A、レゾルシノール、ハイドロキノンなどのジグリシジルエーテルのようなエポキシド類がある。

【0044】架橋部位がエポキシ基であるアクリルゴムの好ましい架橋剤系の具体例は、架橋剤として 4, 4' - メチレンジアニリン、4, 4' - (α, α' - ジメチルベンジル) ジフェニルアミン、促進剤としてアンモニウムベンゾエート、ジメチル - ジチオカルバミン酸亜鉛

component (B), is satisfactory, but high thickening of component (B), furthermore it is difficult with crosslinking due to dynamic thermal processing after that due to component (C) of component (B) to designate component (B) which is made goal as dispersed particle.

[0039] When ML_{1+4} (100 °C) exceeds 150, it is difficult, to designate the component (B) as continuous phase, in composition 20/80 to 70/30 of component (A)/ component (B), doing dynamic thermal processing of the component (B) due to component (C), dispersed particle diameter of component (B) which it makes the object is not acquired, is not desirable.

[0040] <Component (C)>

[0041] Functional group of this crosslinking agent is decided by acrylic rubber of given, therefore, the embodiment of crosslinking agent when crosslink site of acrylic rubber is epoxy group or the carboxyl group, functional group which is chosen from functional group, for example amino group, acid anhydride group, the carboxyl group, isocyanate group and epoxy group which can react with this functional group, the 2 or more is compound which is contained in 1 molecule. As for these crosslinking agent, it is desirable to jointly use crosslink promotion agent of the public knowledge.

[0042] (jp1) trimethyl hexamethylene diamine, ethylenediamine, 1,4-diaminobutane or other aliphatic diamines, (jp2) triethylene tetramine, pentaethylene hexamine, aminoethyl ethanolamine or other aliphatic polyamines, the (jp3) phenylenediamine, 4,4'-methylene dianiline, toluene diamine and diamino ditolyl sulfone or other aromatic amines, it is as compound which contains amino group.

[0043] As acid anhydride group or carboxyl group-containing compound, there is a trimellitic acid anhydride, a pyromellitic acid anhydride, a terephthalic acid, a isophthalic acid, a adipic acid, a sebatic acid and a cyanuric acid etc. As isocyanate group content compound, there is a toluene diisocyanate and a isocyanates etc of the prepolymer which designates isocyanate as endgroup. As epoxy group containing compound, there are epoxide like bisphenol A, resorcinol and hydroquinone or other diglycidyl ether.

[0044] Embodiment of crosslinking agent type where acrylic rubber where crosslink site is the epoxy group is desirable, is ammonium benzoate, dimethyl - zinc dithiocarbamate and dimethyl - dithiocarbamic acid ferric as the 4,4'-methylene dianiline, 4,4'-(α, α' -dimethyl benzyl) diphenylamine and

ジメチル-ジチオカルバミン酸第2鉄である。特に、4, 4' - (α, α' - ジメチルベンジル) ジフェニルアミンとジメチル-ジチオカルバミン酸第2鉄の組み合せが好ましい。

【0045】架橋部位がカルボキシル基のアクリルゴムの好ましい架橋剤系の具体例は、架橋剤としてヘキサメチレンジアミン、4, 4' - メチレンジアニリンと促進剤として1, 3 - ジフェニルグアニジン、である。特に4, 4' - メチレンジアニリンと1, 3 - ジフェニルグアニジンの組み合せが好ましい。

【0046】アクリルゴムがエポキシ基およびカルボキシル基以外の官能基を架橋点を与える官能基として有してもよいことは前記したところである。官能基がたとえばアミノ基であった場合は、そのような官能基と反応する官能性を有する二官能性化合物は当業者の容易に知るところであって、その場合の架橋剤としては、たとえばビスグリシジル化合物等の適当な化合物を選定することに困難性は存在しない。

【0047】<他成分>本発明による熱可塑性エラストマー組成物は、上記の必須三成分 (A) ~ (C) を加熱条件下に混練して得られたものであるが、このような熱可塑性エラストマー組成物には必要に応じて成分 (A) ~ (C) 以外の他の成分を添加することができる。従って、本発明による熱可塑性エラストマーは、そのような他の成分を含有してなるものも包含するものである。加熱混練すべき組成物を「成分 (A)、(B) および (C) を含んでなる」と規定する所以である。

【0048】必要に応じて用いられる他の成分としては、たとえばジメチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル類、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類、トリメリット酸エステル類、スルホンアミド類などの可塑剤、タルク、シリカ、ガラスファイバー等の充填材、公知の難燃剤、酸化防止剤などの安定剤、着色剤、滑剤などがある。

【0049】(2) 構成成分の組成比

本発明のTPEの製造は相反転法を利用して行なうことが好ましいところから、成分 (A) および (B) の組成比は重要である。成分 (A) および (B) の組成は20 ~ 70 / 80 ~ 30重量部、好ましくは20 ~ 60 / 80 ~ 40重量部、さらに好ましくは25 ~ 50 / 75 ~ 50重量部、である。アクリルゴムを架橋させる目的で使用する架橋剤 (C) の量は、成分 (A) および (B) の合計量100重量部に対し0.1 ~ 10重量部、好ま

promoter as crosslinking agent. Especially, combination of 4, 4'-(α,α'-dimethyl benzyl) diphenylamine and dimethyl-dithiocarbamic acid ferric is desirable.

[0045] Embodiment of crosslinking agent type where crosslink site acrylic rubber of carboxyl group is desirable, 1,3-diphenyl guanidine, is as hexamethylene diamine, 4,4'-methylene dianiline and promoter as the crosslinking agent. Especially 4,4'-methylene dianiline and combination of 1,3-diphenyl guanidine are desirable.

[0046] Fact that acrylic rubber may possess functional group other than epoxy group and carboxyl group as the functional group which gives crosslink point before is place where you inscribed. When functional group is for example amino group, as for bifunctional compound which possesses the functionality which reacts with that kind of functional group person skilled in the art you know easily about, difficulty does not exist in selecting for example bis glycidyl compound or other suitable compound as crosslinking agent in that case.

[0047] <Other component> Thermoplastic elastomer composition due to this invention, kneading above-mentioned necessary three components (A) to (C) under heating condition, is something which it acquires, but it can add the other component other than according to need component (A) to (C) in this kind of thermoplastic elastomer composition. Therefore, thermoplastic elastomer due to this invention, containing that kind of other component, is something which includes also those which become. It is a reason which "Including component (A), (B) and (C), it becomes" with stipulates composition which heating and mixing it should do.

[0048] According to need for example dimethyl phthalate, di octyl phthalate or other phthalic acid esters, tributyl phosphate, triphenyl phosphate or other phosphate ester, trimellitic acid esters and the sulfonamide or other plasticizer, flame retardant of talc, silica, glass fiber or other filler and the public knowledge, there is a antioxidant or other stabilizer, a colorant and a lubricant etc as other component which is used.

[0049] (2) Composition ratio of ingredient

As for production of TPE of this invention from place where it is desirable to do making use of reciprocal revolution method, composition ratio of the component (A) and (B) is important. composition of component (A) and (B) is 20 to 70/80 to 30 parts by weight and preferably 20 to 60/80 to 40 parts by weight, furthermore the preferably 25 to 50/75 to 50 parts by weight. Quantity of crosslinking agent (C) which is used with object which acrylic rubber the crosslinking is done, 0.1 to 10

しくは0.2～7重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部である。

【0050】なお、成分(A)中の官能性アルケンまたはアルキンの含量が15重量%まで、好ましくは0.01～1.0重量%、さらに好ましくは0.05～8重量%、であることは前記したところである。

【0051】(3) 製 造

本発明によるTPEは、成分(A)由来のマトリックス中に成分(B)の分散相が均一に分散した構造を有するものである。そのような構造を実現するのには合目的的な任意の方法によって形成させることができるが、代表的ないし好ましい方法は、所謂相反転法を利用するものである。このような相反転法を利用することによって、アクリルゴムと含ジエンプロピレン共重合体との架橋体の生成による相溶性の向上、ならびにアクリルゴム内の架橋、そして架橋したアクリルゴムの微細分散TPEを実現することが容易になる。ここでいう相反転法は、まず成分(B)を連続相とする成分(A)と成分(B)の混合状態または混合物を形成させ、次いで、成分(C)の架橋剤の存在下、溶融混練状態下において成分(B)相の架橋反応を進行させて、すなわち動的に熱処理を行なって、(B)相の粘度を上昇させて相反転を行なう。(B)相の粘度の上昇に伴って当初は成分(B)が連続相であったものが、成分(A)／(B)両者の連続相状態を経て、最終的には成分(A)が連続相／成分(B)が非連続相の混合物となる。この得られた混合物は、アクリルゴムと含ジエンプロピレン共重合体との架橋体を適度に含み、架橋したアクリルゴムが微細分散した構造の熱可塑性エラストマー組成物である。

【0052】本発明のTPEを得るための製造装置としては、一般に樹脂同士または樹脂と安定剤や着色剤をブレンドする種々の装置を適用することができる。たとえば、粉体状または粒体状の各成分を、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等により、まず均一に分散した混合物とし、次に一軸混練押出機、二軸混練押出機、ロール、バンパリーミキサー、プラストミル、プラベンダープラストグラフ等で溶融混練することができる。本発明では、特に窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で混練することが好ましい。溶融混練温度は、通常150～250°C、好ましくは170～230°C、の範囲である。

parts by weight and preferably 0.2 to 7 parts by weight, furthermore is preferably 0.5 to 5 parts by weight vis-a-vis total amount 100 parts by weight of component (A) and (B).

[0050] Furthermore, functionality alkene in component (A) or content of alkyne to the 15 wt%, preferably 0.01 to 10 wt%, furthermore preferably 0.05 to 8 wt%, as for being before is the place where you inscribed.

【0051】(3) Make structure

TPE due to this invention is something which possesses structure which dispersed phase of component (B) disperses to uniform in matrix of component (A) derivation. In order to actualize that kind of structure, it can form with objective-consistent optional method, but representative it does to be and preferred method is something which utilizes generally known reciprocal revolution method. crosslinking, and it becomes easy to actualize fine dispersed TPE of acrylic rubber which crosslinking while improving, and acrylic rubber of the compatibility with formation of crosslinked article of acrylic rubber and containing diene propylene copolymer by utilizing this kind of reciprocal revolution method, is done. reciprocal revolution method referred to here forming mixed state or the blend of component (A) and component (B) which first designates component (B) as continuous phase, advancing crosslinking reaction of component (B) phase next, in under existing of the crosslinking agent of component (C), and under melt mixing state, namely doing thermal processing in the dynamic, viscosity of (B) phase rising, does reciprocal revolution. As for start those where component (B) is continuous phase, passing by the continuous phase state of component (A)/(B) both, as for finally component (A) continuous phase / component (B) becomes the blend of discontinuous phase attendant upon rise of viscosity of (B) phase. This as for blend which is acquired, including crosslinked article of the acrylic rubber and containing diene propylene copolymer moderately, acrylic rubber which crosslinking is done fine is thermoplastic elastomer composition of structure which is dispersed.

[0052] Generally resin or resin and stabilizer and colorant various equipment which blends can be applied as production equipment in order to obtain TPE of this invention. Each component of for example powder or particulate state, to make blend which first is dispersed to uniform due to Henschel mixer, supermixer, ribbon blender and the V blender etc, is possible next melt mixing with such as single screw mixing extruder, biaxial mixing extruder, roll, Banbury mixer, Plastomill and Brabender plastograph. With this invention, it is desirable to knead under especially nitrogen gas or other inert gas atmosphere. melt mixing temperature, 150 to 250 °C and preferably 170 to 230 °C, is range usually.

【0053】(4) 目的熱可塑性エラストマー組成物

本発明による熱可塑性エラストマー組成物は、上記のような方法によって供せられて、成分(A)由来のマトリックス中に成分(B)由来の分散相が均一かつ微細に分散した所謂「海島」構造をとるものである。分散相の粒径は、0.1~10 μm程度、好ましくは0.3~6 μm程度、である。

【0054】熱可塑性エラストマー組成物中のアクリルゴムの分散粒子径は、公知の手法で染色したのち超薄切片を作成し、透過型電子顕微鏡を用い観察し、画像解析装置（日本マビオニクス製スピカII）を用いて、成分(B)の分散粒子ごとの面積等価円相当直径:D_iを測定した。平均分散粒子径は、次式により算出した。尚、n_iは円相当直径D_iの粒子の数である。

$$\text{平均分散粒子径} = \frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i D_i^3}$$

【0055】

【実施例】以下の実験例は、本発明を具体的に示すものである。これらはあくまでも例示的なものであり、従つてこれらの例により本発明の範囲が限定されるものではない。使用した重合体成分は下記の通りである。

【0056】<成分(A)>

A-1

三菱油化(株) ポリプロピレン樹脂

グレード名 MA4

A-2

下記手法にて合成した7-メチル-1,6-オクタジエン含有プロピレン共重合体と、無水マレイン酸との溶融混練反応生成物。|

【0057】【担体付触媒の調製】充分に窒素置換したフラスコに脱水および脱酸素したn-ヘプタン1リットルを導入し、次いでMgCl₂を1.0モルおよびTi(O-nC₄H₉)₄を2.0モル導入して100°Cに

[0053] (4) Objective thermoplastic elastomer composition

Thermoplastic elastomer composition due to this invention is something which takes generally known "sea/island" construction which dispersed phase of component (B) derivation disperses to the uniform and fine in matrix of component (A) derivation as description above by method being offered. particle diameter of dispersed phase is, 0.1 to 10 μm extent and preferably 0.3 to 6 μm extent.

[0054] Dispersed particle diameter of acrylic rubber in thermoplastic elastomer composition after dyeing with technique of the public knowledge, drew up ultrathin slice, observed making use of transmission electron microscope, measured the surface area equivalent diameter corresponding to a circle :D_i every of dispersed particle of component (B) making use of image analyzer (Japanマビ Boschniakia rossica make Spica II). It calculated average dispersed particle diameter, with next formula. Furthermore n_i is quantity of particle of diameter corresponding to a circle D_i.

[0055]

[Working Example(s)] Working Example below is something which shows this invention concretely. These are illustrate ones to last, are not something where range of this invention is limited therefore by these examples. polymer component which you use is below-mentioned sort.

[0056]<component (A)>

A-1

Mitsubishi Yuka KK polypropylene resin

Grade name MA4

A-2

7-methyl-1,6-octadiene content propylene copolymer and maleic anhydride which are synthesized with the below-mentioned technique and, melt mixing and reacting product.

[0057] [Manufacturing support attaching catalyst] In satisfactory dehydration and it introduced n-heptane 1 liter which deoxygenation is done in flask which nitrogen substitution is done, next MgCl₂ 2.0 mole introduced 1.0 mole and Ti(O-n

て2時間反応させた。反応終了後、40°Cに温度を下げ、次いでメチルハイドロジエンポリシロキサンを150ミリリットル導入して、3時間反応させた。反応終了後、生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄し、その一部をとり出して組成分析したところ、Ti = 15.2重量%、Mg = 4.2重量%であった。

【0058】充分に窒素置換したフラスコに脱水および脱酸素したn-ヘプタン1リットルを導入し、上記で合成した成分をMg原子換算で0.3モル導入した。SiCl₄O.5モルを30°Cで15分間導入して、90°Cで2時間反応させた。反応終了後、精製したn-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン250ミリリットルにオルソ-C₆H₄(COO)₂O.04モル混合して50°Cで導入し、次いでSiCl₄O.5モルを導入して90°Cで2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄して、触媒成分とした。Ti含有量は2.03重量%であった。|

【0059】【共重合体の製造】容量100リットルのオートクレーブをプロピレンで置換した後、n-ヘプタン30リットルを仕込み、トリエチルアルミニウム9.0g、ジフェニルジメトキシシラン4.0gおよび前述の方法で調製した担体付触媒10.0gを加えた。次いで水素12.5リットルを加えた後、プロピレンを圧入し、50°C、0.5kg/cm²Gで攪拌した。この後、7-メチル-1,6-オクタジエン12リットルを追加し、プロピレンを圧入しながら昇温し70°C、7kg/cm²Gに保持して重合を行なった。その後、n-ブタノールで触媒を不活性化した後、触媒残渣を水で抽出し、遠心分離により共重合体を回収し、乾燥させた。乾燥パウダー19.3kgを得た。この共重合体のDSCによる融解ピークは152.3°Cであった。またH¹-NMRによる分析により7-メチル-1,6-オクタジエンの含有量は4.0モル%であった。

【0060】【溶融混練反応物の製造】上記の7-メチル-1,6-オクタジエン含有プロピレン共重合体100重量部と無水マレイン酸4重量部およびビス-t-ブチル-パーオキシ-イソプロピル-ベンゼンを0.1重量部を混合した。これらを窒素ガスにてシールされ200°Cに設定された二軸混練押出機にて溶融混練して、粒状の溶融混練反応生成物を得た。物性は下記の通りである。

MFR :

2

1 (g/10分) |

無水マレイン酸含有量 :

2

C₄H₉)₄ and 2 hours reacted with the 100 °C. After reaction termination, it lowered temperature to 40 °C, 150 ml introduced methyl hydrogen polysiloxane next, 3 hours reacted. When after reaction termination, you wash solid component which is formed with then-heptane, remove one part and constituent analysis you do, it was a Ti=15.2 wt% and a Mg=4.2 wt%.

[0058] In satisfactory dehydration and n-heptane 1 liter which deoxygenation is done was introduced in flask which nitrogen substitution is done, component which is synthesized at description above 0.3 mole was introduced with the Mg atom conversion. 15 min introducing SiCl₄0.5 mole with 30 °C, 2 hours it reacted with 90 °C. After reaction termination, you washed with n-heptane which was refined. Next ortho-C₆H₄(COO)₂0.04 mole mixing to n-heptane 250 ml, it introduced with 50 °C, introduced SiCl₄0.5 mole next and 2 hours reacted with 90 °C. After reaction termination, washing with n-heptane, it made catalyst component. Ti content was 2.03 wt%.

[0059] [Production of copolymer] After substituting autoclave of capacity 100 liter with propylene, n-heptane 30 liter was inserted, support attaching catalyst 10.0g which is manufactured with the triethyl aluminum 9.0g, biphenyl dimethoxy silane 4.0g and aforementioned method was added. Next, after adding hydrogen 12.5 liter, pressure insertion it did propylene, agitated with 50 °C and 0.5 kg/cm²G. While after this, adding 7-methyl-1,6-octadiene 12 liter, pressure insertion doing propylene the temperature rise it did and kept in 70 °C and 7 kg/cm²G polymerized. after that, with n-butanol inactivation after doing catalyst, it extracted catalyst residue with water, copolymer, recovered with the centrifugal separation, dried. Drying powder 19.3 kg was acquired. melting peak due to DSC of this copolymer was 152.3 °C. In addition content of 7-methyl-1,6-octadiene was 4.0 mole% with analysis with H¹nmr.

[0060] [Production of melt mixing and reacting ones] Above-mentioned 7-methyl-1,6-octadiene content propylene copolymer 100 parts by weight and maleic anhydride 4 parts by weight and bis-t-butyl-peroxy-isopropyl-benzeneth 0.1 parts by weight was mixed. These seal it was done with nitrogen gas and melt mixing doing with the twin screw mixing extruder which is set to 200 °C, it acquired melt mixing and reacting product of the granular. property is below-mentioned sort.

MFR :

2.1(g/10 min)

Maleic anhydride content :

2.8 wt%

[0061] A-3 |

A-2において、無水マレイン酸4重量部をグリシジルメタクリレート5重量部、有機過酸化物を0.2重量部に変更してA-2と同様の操作を行なった。得られた溶融混練反応生成物の物性は次の通りである。

MFR : 2
5 (g/10分) |

グリシジルメタクリレート含有量 : 3
9 重量%

[0062] A-4 |

A-2において、無水マレイシ酸を2.4重量部、有機過酸化物を0.1重量部に変更して、A-2と同様の操作を行なった。得られた物性は次の通りである。

MFR : 2
3 (g/10分) |

無水マレイン酸含有量 : 1
2 重量%

[0063] A-5 |

ブランダーブラストグラフにて、A-1 100重量部、無水マレイン酸3重量部、A-2と同様の有機過酸化物を0.3重量部を、180°C、120 rpm、5分間溶融混練し、更に4,4'-メチレン・ジ・アニリンを5重量部添加し、更に5分間混練した。溶融混練物を熱キシレンにて溶解し、少量の不溶物が存在するが、3倍量のアセトンにて溶解物を沈殿させ、濾過、乾燥した。乾燥物の赤外分析により、アミノ基より算出した末端アミノ基を有する4,4'-メチレンジアニリンの含量は、0.5重量%であった。次に、粉状乾燥物40重量部と、B-2（後述する）60重量部を、グラベンダーブラストグラフにて130 rpm、6分間溶融混練し、反応生成物を得た。|

[0064] A-6 |

7-メチル-1,6-オクタジエンを6,7-ジメチル-1,6-オクタジエンに変えて、A-2と同様の操作を行なった。6,7-ジメチル-1,6-オクタジエンの含有量は3.6モル%であった。得られた粒状の溶融混練反応生成物の物性は下記の通りである。|

MFR : 2

[0061] A-3

In A-2, maleic anhydride 4 parts by weight modifying glycidyl methacrylate 5 parts by weight and organic peroxide in the 0.2 parts by weight, it did operation of being similar to A-2. property of melt mixing and reacting product which is acquired is as follows.

MFR : 2.5(g/10 min)

Glycidyl methacrylate-containing quantitative: 3.9 wt %

[0062] A-4

In A-2, maleic anhydride modifying 2.4 parts by weight and organic peroxide in the 0.1 parts by weight, it did operation of being similar to A-2. property which is acquired is as follows.

MFR : 2.3(g/10 min)

Maleic anhydride content : 1.2 wt%

[0063] A-5

With Brabender plastograph, organic peroxide which is similar to A-1 100 parts by weight, maleic anhydride 3 parts by weight and the A-2 180°C, 120 rpm and 5 min melt mixing it did 0.3 parts by weight, furthermore 5 parts by weight added 4,4'-methylene di * aniline, furthermore 5 min kneaded. molten mixture is melted with hot xylene, insoluble matter of trace exists, but precipitating solution with acetone of 3-fold amount, it filtered and dried. With infrared analysis of dried matter, content of 4,4'-methylene dianiline which possesses the amino endgroup which was calculated was 0.5 weight % from amino group. Next, powder dried matter 40 parts by weight and B-2 (It mentions later.) 60 parts by weight, 130 rpm and 6-minute melt mixing were done with wobble vendor plastograph, reaction product was acquired.

[0064] A-6

Changing 7-methyl-1,6-octadiene into 6,7-dimethyl-1,6-octadiene, it did operation of being similar to A-2. content of 6,7-dimethyl-1,6-octadiene was 3.6 mole%. property of melt mixing and reacting product of granular which is acquired is below-mentioned sort.

MFR : 2.3(g/10 min)

3 (g/10分)

無水マレイン酸含有量
6重量%

[0065] A-7

7-メチル-1,6-オクタジエンを8-メチル-1,7-ノナジエンに変えて、A-2と同様の操作を行った。8-メチル-1,7-ノナジエンの含有量は3.7モル%であり、溶融混練反応生成物の物性は下記の通りである。

MFR:

5 (g/10分)

無水マレイン酸含有量
5重量%

[0066] <成分 (B)>

B-1

日本メクトロン(株)製アクリレートゴム:「ノックスタイト PA303」

架橋部位:エポキシ基

ムーニー粘度 ML₁₊₄ (100°C) : 36

B-2

昭和電工-デュポン(株)製 エチレン-アクリル酸メチル共重合体ゴム:

ムーニー粘度 ML₁₊₄ (100°C) : 16

「ペイマックG」

架橋部位:カルボキシル基

[0067] <評価方法>実施例1~10および比較例1~8で得られたTPEを下記条件にてプレス成型し、シートから試験片を切削した。それを次の項目について測定した。

成形条件 温度 220°C

圧力 50/100kgf/cm²
時間 1分/1分

メルトフローレート (MFR):

JIS K-7210に準じ、230°C、5kg荷重で測

2

Maleic anhydride content:

2.6 wt%

[0065] A-7

Changing 7-methyl-1,6-octadiene into 8-methyl-1,7-nonadiene, it did operation of being similar to A-2. content of 8-methyl-1,7-nonadiene is 3.7 mole%, property of melt mixing and reacting product is below-mentioned sort.

MFR:

2.5(g/10 min)

Maleic anhydride content:

2.5 wt%

[0066] <component (B)>

B-1

Nippon Mektron Ltd. (DB 69-063-9018) make acrylate rubber: "knockス tight PA303"

Crosslink site: Epoxy group

Mooney viscosity ML₁₊₄ (100°C): 36

B-2

Showa Denko K.K. (DB 69-110-9268) - Dupont Ltd. make ethylene-methyl acrylate copolymer rubber:

Mooney viscosity ML₁₊₄ (100°C): 16

"Vamac G"

Crosslink site: Carboxyl group

[0067] <Evaluation method> TPE which is acquired with Working Example 1 to 10 and Comparative Example 1 to 8 press molding was done with below-mentioned condition, test piece shaving was done from the sheet. It measured that concerning following item.

Molding condition temperature 220°C

Pressure 50/100 kgf/cm²
Time 1 min / 1 min

Melt flow rate (MFR)

According to JIS K-7210, it measured with 230°C and 5 kg

定した（単位 g／10分）。

引張破断強度、引張破断伸度

小型射出成型機（ミニマックス）でダンベル状に成形し、それを23°CにてJIS K-7113に準じて測定した（単位 kgf/cm²、%）。

圧縮永久歪

JIS K-6301に準じ、100°C、22時間、圧縮割合 25%で圧縮後、測定した（単位 %）。

硬 度

JIS K-6301に準じ、A型で測定した。

耐油性

ASTM No. 3油に125°C、72時間浸漬後、下記式により膨潤度を算出した（単位 %）。

$$\frac{\text{浸漬後重量} - \text{浸漬前重量}}{\text{浸漬前重量}} \times 100$$

【0068】実施例1～3

表1の組成に従い、成分A-1、A-2、B-1および1, 3, 5-トリス(4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)シアヌル酸とテトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタンを各0.05重量部になるように添加し、プラベンダープラストグラフを用いて窒素雰囲気下、190°C、160 rpm、で4分間混練し、表1の組成に従い所定量の架橋剤を添加し、さらに8分間上記と同一条件で混練した。混練トルクの推移より反応の終了を確認し、得られた混練物を粉碎してTPEを得た。

【0069】実施例4～6

成分(A)、(B)および架橋剤の種類を変更し、表1の組成に従い、実施例1～3と同様操作をくり返してTPEを得た。

【0070】実験例7

load (unit g/10 min).

Tensile strength and elongation at break

With miniature injection molding machine (Minimax) it formed in dumbbell, that it measured with 23 °C according to JIS K-7113 (unit kgf/cm² and %).

Compressive permanent strain

According to JIS K-6301, after compressing, it measured with 100 °C, the 22 hours and compressed relative 25% (unit %).

Hardness

According to JIS K-6301, it measured with A type.

Oil resistance

Degree of swelling was calculated in ASTM No.3 oil after 125 °C and 72 hoursdipping, with below-mentioned formula (unit %).

【0068】Working Example 1 to 3

In accordance with composition of Table 1, in order to become each 0.05 parts by weight, it added component A-1, A-2, B-1 and 1,3,5-tris (4-t-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl) cyanuric acid and the tetraakis (methylene-3-(3',5'-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate) methane, under nitrogen atmosphere, 190 °C and 160 rpm, with 4 min kneading making use of brassiere pda-plastograph, it added the crosslinking agent of predetermined amount in accordance with composition of Table 1, furthermore kneaded 8 min description above and with identical condition. End of reaction was verified from change of kneading torque, the kneaded substance which is acquired powder fragment was done and TPE was acquired.

【0069】Working Example 4 to 6

If modified types of component (A), (B) and crosslinking agent, repeating Working Example 1 to 3 and similar operation in accordance with composition of Table 1, it acquired the TPE.

【0070】Working Example 7

表1の組成に従い成分(A)を変更した以外は、実施例2と同様に操作を繰返してTPEを得た。|

【0071】比較例1～2

表1の組成に従い、実施例1と同様の酸化防止剤を添加し、190°C、160rpm、12分間混練した。

【0072】比較例3～5

表1の組成に従い、実施例1～7と同様操作を行なった。得られたTPEの評価結果を表2に示す。

【0073】比較例6

実施例5において、A-3をA-5に変更した以外は、実施例5と同様に操作を行い、TPEを得た。評価結果を表2に示す。表2の結果より、実施例5に較べ、引張特性、圧縮永久歪のレベルが劣っていることがわかる。

【0074】実施例8～10

表3の組成に従い成分(A)を変更し、実施例2と同様の操作を行なった。評価結果を表4に示す。

【0075】比較例7～8

表3の組成に従い、実施例8～10と同様の操作を行なった。評価結果を表4に示す。|

【0076】

Other than modifying component (A) in accordance with composition of the Table 1, operation TPE was acquired in same way as Working Example 2 over again.

[0071] Comparative Example 1 to 2

In accordance with composition of Table 1, it added antioxidant which is similar to Working Example 1, 190 °C, 160 rpm and 12 min kneaded.

[0072] Comparative Example 3 to 5

In accordance with composition of Table 1, Working Example 1 to 7 and similar operation were done. evaluation result of TPE which is acquired is shown in the Table 2.

[0073] Comparative Example 6

In Working Example 5, other than modifying A-3 in A-5, it operated in same way as Working Example 5, acquired TPE. evaluation result is shown in Table 2. From result of Table 2, in comparison with Working Example 5, it understand that level of tensile property and compressive permanent strain is inferior.

[0074] Working Example 8 to 10

Component (A) was modified in accordance with composition of Table 3, the operation of being similar to Working Example 2 was done. evaluation result is shown in Table 4.

[0075] Comparative Example 7 to 8

In accordance with composition of Table 3, operation of being similar to Working Example 8 to 10 was done. evaluation result is shown in Table 4.

[0076]

表 1

		実施例							比較例					
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
成 分 (A)	A-1	20	20	20	20	20	20	0	20	20	5	50	0	20
	A-2	15	15	15	0	0	0	0	15	0	10	25	0	0
	A-3	0	0	0	15	15	15	0	0	15	0	0	0	0
	A-4	0	0	0	0	0	0	35	0	0	0	0	15	0
	A-5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
成 分 (B)	B-1	65	65	65	0	0	0	65	65	0	85	25	85	0
	B-2	0	0	0	65	65	65	0	0	65	0	0	0	65
架 橋 剤	*1	1. 4	1. 8	2. 3	0	0	0	1. 8	0	0	2. 4	0. 9	2. 4	0
	*2	1. 3	1. 6	2. 1	0	0	0	1. 6	0	0	2. 2	0. 8	2. 2	0
	*3	0	0	0	1. 0	1. 4	2. 0	0	0	0	0	0	0	1. 4
	*4	0	0	0	0. 3	0. 4	0. 6	0	0	0	0	0	0	0. 4
船(A)中性化剤		1. 4	1. 4	1. 4	1. 4	1. 4	1. 4	4. 0	1. 4	1. 4	2. 6	1. 3	4. 0	-

*1 ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛及びジメチルジチオカルバニン酸第2鉄の等量混合物

*2 4, 4' - (a, a' -ジメチルベンジル) ジフェニルアミン

*3 1, 3 -ジフェニルグアニジン

*4 4, 4' -メチレンジアニリン

[0077]

[0077]

【表2】

[Table 2]

表 2

	実施例							比較例					
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
M F R	0. 23	0. 10	0. 06	0. 21	0. 12	0. 06	0. 04	0. 92	20	0. 13	4. 8	0. 01	3. 1
引張破断強度	147	150	158	155	177	185	165	80	75	86	240	120	135
引張破断伸び	242	255	260	257	268	265	270	123	141	262	157	240	210
圧縮永久歪	69	61	56	62	55	50	62	92	92	43	95	41	72
硬 度	92	95	96	83	90	92	92	78	69	80	94	82	96
耐 油 性	88	87	83	97	93	91	90	198	224	68	70	70	95
分散粒子径	2. 9	2. 0	1. 5	2. 1	1. 6	1. 1	2. 7	*1	*1	*1	7. 3	*1	-

*1 アクリルゴムが連続相

[0078]

[0078]

表 3

		実 施 例			比 較 例	
		8	9	10	7	8
成 分 (A)	A - 1	20	20	25	50	50
	A - 6	15	0	0	25	0
	A - 7	0	15	10	0	25
成 分 (B)	B - 1	65	65	65	25	25
架 構 剂	* 1	1.8	1.8	1.8	0.9	0.9
	* 2	1.6	1.6	1.6	0.8	0.8
成 分 (A) 中 ジエン含有量		1.5	1.5	1.0	1.1	1.2

*1 ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛及びジメチルジチオカルバミン酸第2鉄の等量混合物

*2 4, 4' - (α, α' - ジメチルベンジル) ジフェニルアミン

【0079】

[0079]

【表4】

[Table 4]

表 4

	実 施 例			比 較 例	
	8	9	10	7	8
M F R	0.11	0.13	0.18	4.0	4.5
引張破断強度	155	160	160	235	248
引張破断伸度	257	260	245	137	140
圧縮永久歪	62	61	62	94	95
硬 度	94	93	95	94	94
耐 油 性	89	86	80	72	74
分散粒子径	2.7	2.1	2.9	8.0	8.5

【0080】

[0080]

【発明の効果】本発明によるTPEは、成形性、硬度、機械的強度、耐油性において、高いレベルと優れたバランスを有するものであることは、「発明の概要」の項において前記したところである。|

[Effects of the Invention] As for TPE due to this invention, in moldability, hardness, mechanical strength and oil resistance, high level as for being something which possesses the balance which is superior, before it is a place where you inscribed in section of "summary of invention".